M. v. Smoluchowski.

Überreicht vom Verfasser.

Physikalische Zeitschrift. 13. Jahrgang. 1912. Seite 1069—1080.

Vortrag von der 84. Naturforscherversammlung zu Münster (Westfalen).

M. v. Smoluchowski (Lemberg), Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene.

I.

§ 1. Der Titel meines Referates klingt etwas revolutionär, und ich glaube tatsächlich, noch vor zehn Jahren wäre es ein Wagnis gewesen, sich in dieser Versammlung so respektwidrig über die traditionelle Auffassung der Thermodynamik zu äußern. Doch heute haben wir erstens überhaupt weniger Respekt vor Dogmen in der Physik, und zweitens ist in der Wertschätzung der kinetischen Atomistik und der Thermodynamik ein gewaltiger Umschwung eingetreten.

Übrigens handelt es sich uns heute zum Teil um längst bekannte Erscheinungen, wie die im Jahre 1827 entdeckte Brownsche Molekularbewegung, die seit 20 Jahren bekannte Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, die alltägliche Erscheinung des Himmelsblaus usw. Nur das Verständnis derselben auf Grund der kinetischen Theorie ist neueren Datums, und auch hier liegt das Neue und den hergebrachten Anschauungen Widersprechende eigentlich nur darin, daß man mit dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und überhaupt mit der Auffassung der Wärme als Bewegungserscheinung einmal Ernst machte, während man sich früher daran gewöhnt hatte, dies als eine Art poetisches Gleichnis zu betrachten. Heute, da die Ansichten über die ganze Sache sich geklärt haben, mag es an der Zeit sein, eine zusammenfassende Übersicht über diese Erscheinungen zu geben, deren prinzipielle Wichtigkeit darin besteht, daß sie als unzweideutige Experimenta crucis den langwierigen Kampf zwischen kinetischer Theorie und phänomenalistischer Thermodynamik zugunsten der ersteren entscheiden. Dabei werden gleichzeitig noch einige Probleme hervortreten, welche zu weiterer theoretischer und experimenteller Untersuchung einladen.

§ 2. Wir wollen uns von vornherein auf die Betrachtung solcher Zustände beschränken, welche einem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, da hier die Widersprüche klar zutage treten. Während nämlich der herkömmlichen thermodynamischen Auffassung zufolge ein abgeschlossenes System einem Gleichgewichtszustand entgegenstrebt, welcher durch die Bedingung des Potentialminimums eindeutig definiert ist, muß im Sinne der Kinetik der wirkliche Zustand eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems um einen mittleren Normalzustand herumschwanken und

kann sich unter Umständen sogar beliebig weit von demselben entfernen.

Am einfachsten liegt die Sache wohl im Falle der Dichteverteilung eines idealen Gases; da ist es unmittelbar klar, daß die Gasdichte nicht vollkommen gleichförmig sein kann, wie es der Thermodynamiker verlangt, da die Gasmoleküle sich unaufhörlich bewegen und nicht vollkommen gleiche Abstände einhalten werden. Es läßt sich da mittels einfacher, direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen[1]) das Resultat ableiten, daß die Wahrscheinlichkeit des Eintretens einer gewissen Verdichtung δ durch das Fehlergesetz

$$W(\delta)\,d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}}\, e^{-\nu\frac{\delta^2}{2}}\, d\delta \qquad (1)$$

bestimmt ist, und daß das mittlere Quadrat der Verdichtung innerhalb eines gewissen Raumes gleich ist dem reziproken Wert der Anzahl der in demselben normal befindlichen Moleküle

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}. \qquad (2)$$

Für andere Fälle muß man die Methoden der statistischen Mechanik zu Hilfe ziehen, und zwar verfahren wir am besten, wenn wir gleich eine sehr allgemeine Formel ableiten, welche uns im weiteren als Richtschnur dienen wird[2]).

1) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift S. 626, 1904; siehe auch P. Hertz, Math. Ann. **67**, 387, 1909.

2) Vergl. insbesondere A. Einstein, Ann. d. Phys. **19**, 371, 1906; **22**, 569, 1907. Die einfachste und allgemeinste Art, jene Formel abzuleiten, besteht darin, daß man (nach Einstein) die Boltzmannsche Entropiedefinition $S = \frac{H}{N} \log W$ umkehrt und allgemein schließt: die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, welcher durch einen Parameter λ charakterisiert ist, während der normale Gleichgewichtszustand einem Wert λ_0 entspricht, beträgt:

$$W = W_0\, e^{-\frac{N}{H}(S_0 - S)},$$

wo S und S_0 die den Parameterwerten λ, λ_0 entsprechenden Werte der Entropie [d. i. der nicht nutzbaren (not available) Energie, nach Bryan] bedeuten.

Führt man an Stelle des unbestimmten Begriffs der Wahrscheinlichkeit die prozentuelle Häufigkeit dW der auf das Intervall $\lambda \ldots \lambda + d\lambda$ entfallenden Systeme ein, so muß man setzen:

$$dW = f(\lambda)\, e^{-\frac{N}{H}(S - S_0)}\, d\lambda,$$

was man im Falle genügend kleiner Werte der Schwankung $\varepsilon = \lambda - \lambda_0$ in den meisten Fällen ersetzen kann durch

$$dW = \text{const} \cdot e^{-\frac{N}{H}(S_\varepsilon - S_0)}\, d\varepsilon.$$

Der Übergang zur letzteren Formel ist jedoch nur in dem Falle gestattet, falls innerhalb des Bereichs der Schwankungen $\varepsilon\left(\frac{\partial f}{\partial \lambda}\right)$ bedeutend kleiner ist als $f(\lambda)$, und es ist nicht leicht, die hieraus für die Wahl der zulässigen Parameter λ hervorgehenden Beschränkungen allgemein und klar zu präzisieren. Wir bemerken nur, daß es beispielsweise im allgemeinen nicht richtig wäre, jene Formel zu gebrauchen, wenn man als Parameter λ die von einem Nullzustand aus gerechnete Arbeit oder Entropie einführen würde. Aus der letzten Gleichung resultiert dann Gleichung (4) in einfacher Weise.

§ 3. Wir berufen uns auf die seitens der statistischen Mechanik ausführlich begründete Behauptung, daß die Zustände, welche ein im Gleichgewicht befindliches System durchläuft, einer kanonischen Zustandsverteilung entsprechen, daß also die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten, durch die Koordinaten q und die Momente p definierten Zustandes des Systems (welches in unserem Falle den betrachteten Körper und das ihn umgebende Temperaturbad umfaßt) bestimmt ist durch die Boltzmann-Gibbssche Formel:

$$dW = C\, e^{-\frac{N}{H\Theta}E}\, dq_1\, dq_2 \ldots dp_1\, dp_2 \ldots dp_n, \qquad (3)$$

in welcher E die der betreffenden Konfiguration entsprechende Gesamtenergie bedeutet. Integriert man diesen Ausdruck nach allen Variabeln mit Ausnahme der (mit einem q identischen) Koordinate ε, welche die Abweichung des Systems vom Normalzustande definiert, so erhält man für die Anzahl der Systeme, welche zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegen, einen Ausdruck

$$dW = a\, e^{-\frac{N}{H\Theta}\chi(\varepsilon)}\, d\varepsilon, \qquad (4)$$

wo $\chi(\varepsilon)$ die bei Verschiebung der Koordinate ε aus dem betrachteten Zustand in den normalen Gleichgewichtszustand geleistete Arbeit bedeutet.

Darin ist a im allgemeinen eine Funktion von ε, und nur dann genau konstant, wenn die Koordinate ε so gewählt ist, daß sie in der Gesamtenergie E ausschließlich in dem Ausdruck $\chi(\varepsilon)$ vorkommt. Dies erfordert vor allem, daß die mit Veränderung von ε zusammenhängende kinetische Energie sich (in dem in Betracht kommenden Bereiche) als $L = \alpha\left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2$, mit einem von ε unabhängigen Koeffizienten α darstelle.

In der Praxis kann man meist durch ein sehr einfaches Kriterium über die Konstanz des Faktors a bzw. über die Zulässigkeit der Wahl der Koordinate ε entscheiden. Denkt man sich nämlich die auf Veränderung der Koordinate ε hinwirkende Kraft $-\frac{\partial \chi}{\partial \varepsilon}$ durch eine genau gleiche, aber entgegengesetzte Zusatzkraft aufgehoben, so ist es meist von vornherein klar, ob in diesem künstlichen „astatischen" System alle Werte des ε gleich wahrscheinlich sind, ob also in dem natürlichen System das a der Formel (4) konstant ist. Handelt es sich z. B. um einen an einen Torsionsfaden aufgehängten Körper, so wäre offenbar jede beliebige Orientierung desselben um die Vertikalachse herum gleichberechtigt, wenn die Torsionskraft in Wegfall käme. Man hätte also für die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Winkels φ im astatischen

System $dW = a\,d\varphi$ und in dem natürlichen System

$$dW = a\,e^{-\frac{N}{H\Theta}\chi(\varphi)}\,d\varphi,$$

wo $\chi(\varphi)$ die Torsionsarbeit in bezug auf die Normallage bedeutet. Das kommt übrigens offenbar auf eine einfache Anwendung des bekannten Boltzmannschen $e^{-h\chi}$ Satzes hinaus.

II.

§ 4. Im folgenden wollen wir nun diesen Satz in verschiedenen physikalisch interessanten Fällen anwenden.

Der einfachste Fall ist natürlich der Fall indifferenten Gleichgewichts: $\chi = 0$, wo die Veränderung der Koordinate ε gar keine potentielle Energie erweckt. Hierzu gehören beispielsweise die translatorische Verschiebung eines in einer Flüssigkeit von gleichem spezifischem Gewicht suspendierten Körpers, oder auch die Rotation desselben. Ein solcher Körper wird sich also unaufhörlich bewegen und mit der Zeit alle möglichen Lagen gleich häufig annehmen. Natürlich ist letzteres im Falle der fortschreitenden Bewegung nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit, innerhalb deren er sich befindet, durch feste Wände begrenzt ist. Das ändert nichts an der Anwendbarkeit der obigen Formel, es kommen nur die außerhalb jener Grenzen entfallenden Lagen infolge unendlichen Anwachsens von χ in Wegfall.

Das Interessante an den Beispielen dieser Art ist dann nicht die Frage nach der Größe der Schwankungen, da dieselben das ganze betrachtete Gebiet gleichmäßig erfüllen, sondern die viel schwieriger zu behandelnde Frage nach der Änderungsgeschwindigkeit derselben, oder präziser ausgedrückt: nach der Größe der in einem bestimmten Zeitraum zu erwartenden Lagenveränderung. Das ist bekanntlich eben das, was man als Brownsche Molekularbewegung bezeichnet.

§ 5. Die verschiedenerlei Berechnungsmethoden der translatorischen Bewegung[1]), welche von Einstein, von mir, später auch von Langevin angewendet worden sind, haben diesbezüglich zu einem der Form nach vollkommen übereinstimmenden Resultate geführt. Die von mir abgeleitete Formel enthielt zwar einen von der Einsteinschen verschiedenen Zahlenkoeffizienten, doch habe ich diesem Umstande nie eine Bedeutung beigemessen. Denn die dabei verwendete Berechnungsart bietet zwar den Vorteil, daß sie einen besseren Einblick in den eigentlichen Mechanismus der Brownschen Bewegung gibt als die übrigen, physikalisch weniger anschaulichen und mehr indirekten Methoden, aber ihre Anwendung erfordert die Einführung gewisser rechnerischer Vereinfachungen — wie leider so viele Rechnungen der kinetischen Gastheorie —, welche den Wert des Zahlenkoeffizienten beeinflussen müssen. Es handelte sich nun damals nur um die allgemeine Form und die Größenordnung des Resultates, und man vermutete gar nicht, daß sich überhaupt auf diesem Gebiete so exakte experimentelle Messungen ausführen lassen, wie solche wenige Jahre nachher, namentlich von Perrin und seinen Mitarbeitern angestellt worden sind. Heute besteht wohl kein Zweifel darüber, daß der von Einstein angegebene Zahlenfaktor mit großer Annäherung richtig ist, daß man also allgemein für die innerhalb der Zeit t eintretende mittlere Änderung der x-Koordinate hat:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2H\Theta}{N}}\sqrt{Bt}, \qquad (5)$$

wo B die Beweglichkeit bedeutet, das ist den reziproken Wert des Reibungswiderstandes, welcher einer mit der Geschwindigkeit Eins erfolgenden Änderung der betreffenden Koordinate entgegenwirkt. Handelt es sich also um translatorische Bewegung einer Kugel, so ist $\frac{1}{B} = 6\pi\mu a$, bei rotatorischer Bewegung $\frac{1}{B} = 8\pi\mu a^3$, ebenso lassen sich die betreffenden Werte für andere Fälle, z. B. eine ellipsoidische Gestalt, leicht berechnen.

Wie schön, wie allseitig (in bezug auf die Abhängigkeit von μ, t, a, sowie den Absolutwert der Konstante) und quantitativ genau diese theoretischen Formeln durch die experimentellen Arbeiten[1]) von Svedberg, Perrin, Chaudesaigues, Dabrowski, Seddig u. a., in letzter Zeit auch durch Zangger und Böhi bestätigt worden sind,

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; **19**, 371, 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 235, 1908; M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906; P. Langevin, C. R. **146**, 530, 1908. Bemerkt sei bei dieser Gelegenheit, daß die Helmholtzsche Doppelschicht an der Oberfläche der Teilchen infolge elektroendosmotischer Ströme eine hemmende und die Brownsche Bewegung verlangsamende Wirkung haben sollte. Beobachtungen sind noch ausständig. Vergl. M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903, S. 182.

(Anm. bei der Korrektur.) Es sei auch auf die interessante, soeben erschienene Doktor-Dissertation von Frau De Haas-Lorentz: „Over the theorie van de Brownsche beweging usw.", Leiden 1912 aufmerksam gemacht.

1) Siehe insbesondere das Referat von St. Jahn, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 240, 1909, sowie den zusammenfassenden Artikel von J. Perrin, Kolloidchem. Beihefte, Bd. I, Heft 6—7, 1910; weiter: Th. Svedberg, Arkiv f. Kemi, Miner. och Geol. **4**, Nr. 19, Upsala 1911; J. Perrin, C. R. **152**, 1165, 1911; H. Zangger, Zeitschr. f. Kolloide **9**, 216, 1911.

darauf brauche ich wohl hier nicht näher einzugehen. Es sind ja namentlich die Untersuchungen Perrins und seiner Mitarbeiter gewiß hinreichend bekannt, dieselben bilden auch wirklich ein ganz klassisches Beweismaterial für die kinetische Atomistik und insbesondere für die uns hier interessierenden Theorien.

§ 6. Auch die von mir seinerzeit geäußerten Vermutungen betreffs der Existenz und der Art der Brownschen Bewegung an Teilchen, die in Gasen schweben, sind voll bestätigt worden (Ehrenhaft, Broglie)[1]). Es ist da nämlich die Widerstandsformel abzuändern, falls die mittlere Weglänge der Gasmoleküle vergleichbar wird mit den Dimensionen des sich bewegenden Teilchens. Ist dieselbe groß im Vergleich zur Teilchengröße, so wird B umgekehrt proportional dem Produkt aus dem Querschnitte des Teilchens, der Dichte und der Molekulargeschwindigkeit des Gases, also nimmt dann die Brownsche Bewegung bei Evakuierung stark zu, wie tatsächlich z. B. Broglie beobachtet hat. Eine direkte quantitative Kontrolle ist da wohl noch nicht ausgeführt, doch ist zufolge den neueren, auf Korrektur der Stokesschen Gleichung bezüglichen Arbeiten wohl nicht zu zweifeln, daß sich die Sache so verhält, und ist aus denselben auch der Wert des hierbei auftretenden, von der Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen abhängigen empirischen Zahlenkoeffizienten abzuleiten.

Kürzlich hat auch Weiß[2]) nachgewiesen, daß die so auffallenden Versuche Ehrenhafts, welche mit den Millikanschen Messungen der Elektronenladung in krassem Widerspruch standen, sich vollständig auf die Brownsche Bewegung der von Ehrenhaft beobachteten ultramikroskopischen Teilchen und auf deren Abweichungen von der Kugelgestalt zurückführen lassen.

§ 7. Gehen wir nun zum Falle über, wo der Verschiebung aus der Gleichgewichtslage ε eine konstante Kraft entgegenwirkt, also die Arbeit $\chi(\varepsilon)$ eine lineare Funktion ist — was natürlich wieder eine künstliche Begrenzung des Bereichs, z. B. durch feste Wände, erfordert.

Das bekannteste Beispiel dieser Art ist die unter Einfluß der Schwere erfolgende Verteilung der Teilchen einer verdünnten Emulsion, wie der namentlich von Perrin[3]) und seinen Mitarbeitern angewandten Gummigutt- oder Mastixemulsionen.

Den herkömmlichen thermodynamischen Anschauungen zufolge müßten sich die Teilchen sämtlich am Gefäßboden ansammeln, falls sie dichter sind als das umgebende Medium. Dagegen werden sie sich tatsächlich nach Formel (4) nach dem aerostatischen Exponentialgesetz verteilen, und zwar so, daß ihr mittlerer Abstand vom Gefäßboden einer Arbeitsleistung

$$\overline{A} = m\left(1 - \frac{\sigma'}{\sigma}\right) g y = \frac{H\Theta}{N} = 4{,}1 \cdot 10^{-14} \text{ Erg}$$

entspricht; und der hieraus für y sich ergebende Wert bildet ein Maß für die Höhe der aus jenen Teilchen gebildeten Atmosphäre. Als Einstein und ich diese Erscheinungen vorhersagten, ahnten wir gar nicht, daß sich das Exponentialgesetz und der Wert des Exponenten mittels der einfachen und sinnreichen, kurz nachher von Perrin angewendeten Versuchsmethoden so genau kontrollieren und bestätigen lassen würden, daß dies sogar eine der genauesten Bestimmungen der Avogadroschen Konstante N ermöglichen würde.

§ 8. Der normale Fall eines stabilen Gleichgewichts entspricht offenbar einer in ε quadratischen Gestalt der Potentialfunktion $\chi(\varepsilon)$, also z. B. einer elastischen, in die Ruhelage zurücktreibenden Kraft. In diesem Falle sind zufolge Formel (4) die molekularkinetischen Abweichungen von der normalen Gleichgewichtslage nach dem Gaußschen Fehlergesetz verteilt, und die mittlere Abweichungsarbeit beträgt

$$\overline{A} = \frac{1}{2}\frac{H\Theta}{N} = 2{,}05 \cdot 10^{-14} \text{ Erg.}$$

Als Beispiel führen wir vor allem die schon vorher erwähnten Schwankungen[1]) der Gasdichte um den normalen Mittelwert an. Die bei (isothermer) Kompression vom spezifischen Volum v auf den Normalwert v_0 geleistete Arbeit beträgt nämlich pro Masseneinheit einer Substanz, welche unter einem äußeren Druck p_0 steht,

$$\int_v^{v_0} (p - p_0)\, dv = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_0 \frac{(v - v_0)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_0 \frac{(v - v_0)^3}{3!} + \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_0 \frac{(v - v_0)^4}{4!} + \cdots \quad (6)$$

Wird das Verhältnis der Anzahl der momentan in einem gewissen Volum V befindlichen Moleküle n zu der auf dasselbe Volum entfallenden Normalzahl ν mit $\frac{n}{\nu} = 1 + \delta$ bezeichnet, so folgt aus obigen Formeln bei Beschränkung auf das erste Glied der Reihe (6), daß das mittlere Quadrat der positiven oder negativen Verdichtung

1) P. Ehrenhaft, Wien. Ber. **116**, 1175, 1907; Broglie, C. R. **148**, 1163, 1315, 1806, 1909; **153**, 112, 1911.
2) E. Weiß, Wien. Ber. **120**, 1021, 1911.
3) loc. cit.

1) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Zeitschr. S. 626, 1904; Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908.

$$\overline{\delta^2} = \frac{H\Theta}{N}\frac{\beta}{V} \tag{7}$$

beträgt, wo β den isothermen Kompressibilitätskoeffizienten $\beta = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}$ bedeutet.

Im Falle der Gültigkeit des Boyle-Charlesschen Gesetzes reduziert sich diese Formel auf die einfache, schon vorher erwähnte (2) Gestalt $\overline{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$; sonst müssen natürlich molekulare Anziehungskräfte die Neigung zu Schwarmbildung vermehren, dagegen müssen die Eigenvolumina der Moleküle oder überhaupt abstoßende Kräfte im entgegengesetzten Sinne wirken.

§ 9. Interessant ist auch der Fall, wo dem betrachteten Volum V so wenig Moleküle ν zukommen, daß man n und δ nicht mehr als kontinuierlich Veränderliche ansehen darf. Für die Wahrscheinlichkeit, daß sich in diesem Falle n Moleküle eines idealen Gases in einem Volum befinden, welches normalerweise deren ν enthalten sollte, habe ich die Formel abgeleitet:

$$W(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}, \tag{8}$$

aus welcher man leicht findet, daß auch hier die Formel (2) für das Schwankungsquadrat gültig bleibt. Dies hat Svedberg[1]) benützt, um in einigen sehr interessanten Arbeiten die Gültigkeit des Boyle-Charlesschen bzw. van't Hoffschen Gesetzes für die Teilchen kolloidaler Goldlösungen, Quecksilbersuspensionen und Gummigutt-Emulsionen zu kontrollieren, indem er systematische Zählungen der Teilchen anstellte, welche sich in bestimmten Zeitintervallen im mikroskopischen Gesichtsfeld befanden. Es ist das eine verblüffend einfache Methode zur Erforschung der Gesetze des osmotischen Druckes für solche Suspensionen, welche sonst direkter experimenteller Forschung schwer zugänglich sind.

Das Resultat dieser Messungen war, daß tatsächlich die Teilchen verdünnter disperser Systeme sich in bezug auf die Zustandsgleichung genau so verhalten wie die Moleküle eines idealen Gases, daß jedoch schon bei relativ sehr geringen Konzentrationen, wenn die Abstände der Teilchen noch hundertmal größer sind als deren Radien, bereits sehr erhebliche Abweichungen vom Boyle-Charlesschen Gesetz auftreten, und zwar so, daß die Kompressibilität geringer, also der osmotische Druck größer wird.

Man kann dies natürlich nicht dem Eigenvolum der Teilchen zuschreiben, welches als b in der van der Waalsschen Gasgleichung auftritt, denn dies gäbe nur ganz unmerkliche Korrekturen, sondern man muß schließen, daß die suspendierten Teilchen bei Annäherung eine spezifisch abstoßende Wirkung ausüben. Was deren Ursache ist, wird sich erst entscheiden lassen, wenn ein weiteres Versuchsmaterial vorliegt. Man kann an Wirkungen kapillarer, vielleicht auch elektrischer Art denken. Überhaupt muß man aber bemerken, daß man die Analogie zwischen Gasmolekülen und suspendierten Teilchen nicht zu weit treiben darf, denn die Art der Bewegung ist doch erheblich verschieden. Benachbarte Gasmoleküle wirken aufeinander gar nicht ein, außer wenn sie zusammenstoßen, während die sich bewegenden Emulsionsteilchen infolge Anwesenheit des flüssigen Zwischenmediums aufeinander hydrodynamische Fernkräfte ausüben müssen. Svedbergs Versuche müssen unter anderem auch zur Warnung dienen, daß man bei Berechnung der Avogadroschen Zahl nach der Perrinschen Methode nur sehr verdünnte Emulsionen benutzen darf.

§ 10. Wenn es sich nicht um ultramikroskopische Teilchen, sondern um eigentliche Moleküle handelt, welche man nicht zählen kann, haben wir doch noch ein indirektes Mittel, um jene Ungleichförmigkeiten der Dichte und ganz analog auch die Ungleichförmigkeiten der Konzentration gemischter Gase oder Flüssigkeiten zu erkennen: das Tyndallsche Opaleszenzphänomen, hervorgerufen durch die mit den Dichteänderungen verbundenen Unterschiede des Brechungsexponenten.

Für den scheinbaren Absorptionskoeffizienten eines gasförmigen oder flüssigen Mediums, welcher mit dessen Opaleszenzvermögen eng zusammenhängt, erhalten wir durch Kombination der bekannten, von Lord Rayleigh abgeleiteten Formel für trübe Medien mit der Formel (7) und der Lorentzschen Relation zwischen Dichte und Brechungsindex in ganz einfacher, wenn auch nicht von Bedenken freier Weise die Formel[1])

1) Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **73**, 547, 1911; Zeitschr. f. Kolloide **9**, 219, 1911; Th. Svedberg u. Katsuji Inouye, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 145, 1911. Eigentlich benutzte Svedberg nicht das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, sondern den Mittelwert der absoluten Abweichungen $\overline{|\delta|}$ zur Vergleichung, für welchen ich erhalten habe: $\overline{|\delta|} = \frac{2e^{-\nu}\nu^k}{k!}$, wo k die größte ganze Zahl ist, welche gleich oder kleiner ist als ν. Es kommt das ungefähr auf dasselbe hinaus.

1) Vergl. M. v. Smoluchowski, loc. cit. § 8; ferner: Phil. Mag. **23**, 165, 1912; A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910; H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Comm. fr. Phys. Leyden, Nr. 104, S. 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. **36**, 848, 1911.

$$h = \frac{8}{27}\frac{H\Theta}{N}\frac{\pi^3(n^2-1)^2(n^2+2)^2}{\lambda^4}\left(-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}\right), \tag{9}$$

deren Ableitung von Einstein durch eine sehr scharfsinnige explizite Berechnung der elektromagnetischen Wellenstrahlung bestätigt worden ist. Dieselbe wird für ein ideales Gas identisch mit der Formel, durch welche Lord Rayleigh die blaue Farbe des Himmels erklärte, indem er die heute wohl nicht mehr zu haltende Annahme machte, daß die Moleküle der Luft solche Diffraktionserscheinungen hervorrufen, als ob sie leitende Kugeln wären. Andererseits erklärt sie das Auftreten der auffallenden Opaleszenzerscheinungen, welche Gase bei Annäherung an den kritischen Punkt aufweisen, und ebenso auch die Opaleszenz binärer Flüssigkeitsgemische bei Annäherung an den sogenannten kritischen Trennungspunkt. Sie ist auch bis zu einem gewissen Grade quantitativ bestätigt worden, und zwar für den ersteren Fall durch die Messungen von Keesom und Kamerlingh Onnes, für den zweiten Fall durch Friedländers vor Jahren angestellte Versuche, welche kürzlich Wo. Ostwald von diesem Standpunkt aus diskutiert hat.

§ 11. Im kritischen Punkt selber tritt eine andere Art Gleichgewicht ein, indem hier die Ausdrücke $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ Null werden, somit die Verdichtungsarbeit $\chi(\delta)$ proportional wird der vierten Potenz der Verdichtung δ^4, und im Mittel den Wert $\overline{A} = \frac{1}{4}\frac{H\Theta}{N}$ erhält. Die Dichteunterschiede werden daselbst sogar für mikroskopisch sichtbare Volumteile verhältnismäßig groß, so daß die Opaleszenz in eine weißliche Trübung übergeht.

Von theoretischem Interesse ist es, zu bemerken, daß ganz analoge Tyndallsche Phänomene auch bei Schallfortpflanzung auftreten müssen, nur ist hier der Einfluß der Inhomogenitäten wegen der Größe der Wellenlänge weit geringer als bei Lichtwellen; sie setzen eine Grenze für die überhaupt praktisch zu verwirklichenden akustischen Erscheinungen kurzer Wellenlänge.

Diese zufälligen Inhomogenitäten müssen auch bei der kinetischen Theorie der Zustandsgleichung berücksichtigt werden, und ich habe schon vor längerer Zeit an der Hand der van der Waalsschen Theorie darauf aufmerksam gemacht, daß sie insbesondere in der Nähe des kritischen Zustandes die unter Voraussetzung eines homogenen Mediums abgeleitete Zustandsgleichung erheblich modifizieren können.

§ 12. Eine praktisch wohl kontrollierbare Konsequenz möchte ich noch erwähnen, die sich auf die automatisch auftretenden Konzentrationsunterschiede von Gemischen bezieht. Es scheint mir nämlich, daß sich ein direkter experimenteller Nachweis wohl erbringen ließe, und zwar bei sehr verdünnten Lösungen radioaktiver Stoffe oder bei gasförmiger Emanation, bei welcher ja die Zählung einzelner Atome ermöglicht ist.

Einen derartigen Versuch hat auch bereits Svedberg[1]) unternommen, aber wie mir scheint, nicht mit Erfolg. Bekanntlich hat Schweidler den Gedanken ausgesprochen, daß dieselbe Formel (2), welche die Veränderlichkeit der Molekülzahl eines idealen Gases charakterisiert, sich ebenso auf die Anzahl der radioaktiv zerfallenden Atome bezieht, und Bateman hat ebenso die Formel (8) hierfür begründet[2]). Es ist dies zwar eine Erscheinung vollständig verschiedener Art als die hier behandelten, da es sich dabei gar nicht um einen Gleichgewichtszustand handelt, aber das Unabhängigkeitsgesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist sowohl für den Zerfall der verschiedenen Atome wie für den Aufenthaltsort idealer Gasmoleküle gültig, und daraus resultiert die Identität dieser Formeln. Während nun Kohlrausch, Schweidler, Rutherford u. Geiger, E. Meyer, Campbell usw. die Formel (2) bei der Strahlung fester radioaktiver Stoffe genau bestätigt fanden, glaubte Svedberg nachweisen zu können, daß das Schwankungsquadrat der von einer Poloniumlösung ausgehenden Strahlung doppelt so groß ist, und dies erklärte er dadurch, daß sich hierbei zweierlei, voneinander ganz unabhängige Schwankungen superponieren: die Schwankungen des Poloniumgehalts in der obersten Flüssigkeitsschicht und die Schwan-

1) Th. Svedberg, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol., Upsala **4**, Nr. 22, 1911; **4**, Nr. 25, 1912. Die Unrichtigkeit der Überlegung Svedbergs wird wohl am einfachsten durch die Analogie mit folgendem Beispiel erklärt: Entfallen auf ein Volum v_1 eines idealen Gases im Mittel ν_1 Moleküle, so schwankt deren Anzahl im Mittel um $\sqrt{\nu_1}$, trotzdem daß man dieselben als Teil eines größeren Ganzen vom Volumen v_2 auffassen kann, daß somit auch die Zahl ν_1 Schwankungen im Betrage von $\frac{\nu_1}{\nu_2}\sqrt{\nu_2} = \frac{\nu_1}{\sqrt{\nu_2}}$ erfährt. Der Zahl ν_2 entspricht bei Svedberg die mittlere Anzahl der im betrachteten Teil der Lösung befindlichen radioaktiven Atome, der Zahl ν_1 die mittlere Anzahl derjenigen darunter, welche im bestimmten Zeitraum zerfallen.

Interessant ist auch eine von E. Meyer [diese Zeitschr. **11**, 215, 1910] nachgewiesene Schwankung des Stromes, der durch ionisierte Luft zwischen zwei nahe auf das Entladungspotential gebrachten Elektroden übergeht. Dieselbe läßt sich auf die Veränderlichkeit der mittleren Weglänge zurückführen. Es gehört dies jedoch ebenfalls nicht zu den hier behandelten Gleichgewichtsphänomenen. Siehe ferner: K. F. Herzfeld, diese Zeitschr. **13**, 547, 1912.

2) E. v. Schweidler, Congr. Radiolog. Liège 1905, S. 1; H. Bateman, Phil. Mag. **20**, 704, 1910.

kungen der Zerfallsgeschwindigkeit des Poloniums. Doch muß ich mich der Ansicht Langevins anschließen, welcher mir gegenüber gesprächsweise die Unrichtigkeit der betreffenden Wahrscheinlichkeitsbetrachtung Svedbergs behauptete. Ich glaube, daß auch in diesem Falle das normale Schweidlersche Gesetz erhalten bleiben müsse; Konzentrationsschwankungen müßten sich aber zu erkennen geben, wenn man nicht den zeitlichen Verlauf, sondern die in gleichen Volumteilen enthaltenen Gesamtzahlen radioaktiver Atome bestimmen würde.

§ 13. In diesem Zusammenhang scheint sich eine auf den ersten Blick recht verlockende Möglichkeit zu eröffnen, Schwankungen elektrischer Natur nachzuweisen. Denken wir uns ein ionisiertes Gas oder eine Lösung eines dissoziierten einwertigen Elektrolyten, welche im normalen Gleichgewichtszustande im betrachteten Volum eine Anzahl $\frac{\nu}{2}$ positive und $\frac{\nu}{2}$ negative Ionen enthalten würde. Die Schwankungen der Gesamtzahl derselben sind uns gleichgültig, nicht aber die Schwankungen der relativen Konzentration der beiden Ionenarten, welche das Auftreten positiver oder negativer Ladungen verursachen müssen. Nimmt z. B. die Anzahl der Kationen von $\frac{\nu}{2}$ auf $\frac{\nu}{2}(1+\delta)$ zu, die Anionenzahl auf $\frac{\nu}{2}(1-\delta)$ ab, so entspricht dies einer Arbeitsleistung, dem osmotischen Druck gegenüber, von $\frac{H\Theta}{N}\frac{\nu\delta^2}{2}$, also findet man nach Formel (4) für die mittlere Überschußladung

$$\sqrt{\overline{E^2}} = e\sqrt{\nu}, \qquad (10)$$

wo e die spezifische Elektronenladung bezeichnet. Wäre diese, bereits von Bateman[1]) abgeleitete Formel allgemein anwendbar, so müßte z. B. ein in den Elektrolyten eingetauchter Faradayscher Käfig, mit einem Elektroskop verbunden, bequem meßbare Ladungen von wechselndem Vorzeichen und von der Größenordnung mehrerer elektrostatischer Einheiten anzeigen.

Soweit haben wir jedoch nur den die Diffusion bewirkenden osmotischen Druck in Rechnung gezogen, wie wenn es sich um eine Mischung von Stickstoff und Sauerstoff handeln würde, während doch in Wirklichkeit einer Entfernung von normaler Verteilung auch gleichzeitig die dabei entstehenden elektrostatischen Potentialkräfte entgegenwirken müssen. Deren Einfluß hängt allerdings auch von der Gestalt des mit Ionen erfüllten Raumes, sowie von der Art der Umgebung ab, aber seine Größenordnung erhalten wir, wenn wir uns denselben als Kugel (vom Radius a) vorstellen, welche mit einem größeren Reservoir mittels einer sehr langen und sehr dünnen Röhre in Verbindung steht.

Das Auftreten einer Oberflächenladung E auf jener Kugel ist dann mit einer elektrischen Arbeit von der Größenordnung

$$\frac{1}{2}\frac{E^2}{aK} = \frac{1}{2}\frac{\nu\delta^2 e^2}{aK}$$

verbunden (wo K die Dielektrizitätskonstante des Mediums bedeutet), welche zu der osmotischen Arbeit zu addieren ist.

Somit ergibt sich in diesem Falle eine mittlere positive oder negative Überschußladung im Betrage von:

$$\sqrt{\overline{E^2}} = e\sqrt{\frac{\nu}{1+\frac{e^2\nu}{aK}\frac{N}{H\Theta}}}, \qquad (11)$$

Würde es sich um einen Teil im Inneren eines Elektrolyten handeln, so wäre eine analoge Formel gültig, nur würde zum zweiten Glied des Nenners noch ein ziemlich schwierig zu berechnender Zahlenfaktor hinzutreten. Da der Faktor $\frac{e^2 N}{H\Theta}$ den Wert $5{,}5\cdot 10^{-6}$ hat, sieht man, daß schon bei sehr verdünnten Elektrolyten die elektrostatische Wirkung die osmotische weit übertrifft, und daß der elektrische Ladungsüberschuß mit wachsender Ionenzahl ν zu einem Grenzwert von der Größenordnung $\sqrt{aK}\cdot 2\cdot 10^{-7}$ elektrostatischen Einheiten ansteigt, welcher im günstigsten Falle vielleicht an die Empfindlichkeitsgrenze des Elsterschen Einfadenelektrometers heranreichen dürfte.

Aber selbst wenn sich die Empfindlichkeit noch beliebig weiter steigern ließe, glaube ich nicht, daß jene Ladungsschwankungen an direkt verbundenen elektrostatischen Meßinstrumenten nachzuweisen wären, da dann eben nur die ohnehin schon vorhandene rein mechanische Brownsche Molekularschwankung des Zeigers zum Vorschein käme und deren Größe durch jene elektrischen Schwankungen gar nicht geändert würde.

Vielleicht ist es aber möglich, in indirekter Weise zum Ziele zu gelangen, indem man z. B. nach der Millikanschen Methode die Ladungen bestimmt, welche bei Zerstäubung einer leitenden Flüssigkeit oder eines metallischen Pulvers auf den einzelnen Tröpfchen entstehen. Nach obiger Formel würde man für Tröpfchen von einigen Mikronradius positive oder negative Ladungen von mehreren Elementarquanten erhalten. Fraglich ist nur, ob es gelingt, Fehler infolge Reibungselektrizität oder kapillarelektri-

1) H. Bateman, Phil. Mag. 21, 745, 1911.

scher Wirkungen fernzuhalten. Abgesehen hiervon, scheint mir die Formel (11) auch überhaupt insofern interessant, indem sie zeigt, in wie hohem Grade die elektrischen Ladungen der Ionen auf die gleichmäßige Verteilung der letzteren hinwirken müssen, während die Dielektrizitätskonstante K einen entgegengesetzten Einfluß hat, und es scheinen sich da Anknüpfungspunkte an eine kinetische Theorie der elektrolytischen Dissoziation zu ergeben.

§ 14. An die Betrachtung der Inhomogenitäten der Dichte schließen sich naturgemäß analoge Überlegungen betreffs Regelmäßigkeit in der Orientierung, falls es sich um Moleküle von nicht kugelförmiger Gestalt handelt. Es scheinen hier Prof. Lehmanns flüssige Kristalle eine Anordnung in Schwärme annähernd paralleler Stäbchenmoleküle zu illustrieren, doch fehlen uns vorderhand noch leider die Grundlagen zu einer quantitativen Theorie solcher Erscheinungen, und selbst die Grundfrage ist noch strittig, ob es sich dabei um sozusagen passive Parallelrichtung handle — etwa wie Nadeln in einer Schachtel —, infolgedessen, daß das Gesamtvolumen von der Anordnung abhängt (Bose), oder ob dabei spezielle molekulare Richtkräfte ins Spiel treten (Lehmann[1])).

§ 15. Dagegen läßt sich die Theorie quantitativ leicht z. B. für den Fall entwickeln, wo eine äußere magnetische Richtkraft h auf Teilchen aus para- oder diamagnetischer Substanz einwirkt. Sind es z. B. verlängerte Rotationsellipsoide vom Volumen V, Exzentrizität η (als klein vorausgesetzt), so suchen sich dieselben parallel den magnetischen Kraftlinien einzustellen, und zwar mit einem Drehungsmoment

$$\frac{4}{5}\pi\eta^2 V \varkappa^2 h^2 \sin\Theta\cos\Theta .$$

Die Molekularbewegungen wirken dieser Parallelstellung entgegen, und nach Formel (4) findet man beispielsweise leicht, daß die relative Häufigkeit der parallelen und der normalen Stellungen (bezogen auf gleiche Körperwinkel) sich verhält wie $1 : e^{-\frac{4}{5}\pi\eta^2 V\varkappa^2 h^2 \frac{N}{H\Theta}}$.

Setzt man Zahlenwerte ein, so sieht man, daß sich durch Wahl geeigneter flüssiger Medien (Eisenchloridlösung), suspendierter Teilchen und Feldstärken leicht alle möglichen Fälle realisieren lassen, sowohl fast vollständige Parallelrichtung (Sättigung) wie auch ganz unregelmäßige Anordnung.

1) Von Prof. Pockels wurde ich auf eine interessante Bemerkung Maugains, C. R. 154, 1359, 1912, aufmerksam gemacht, wonach sich die zeitliche Veränderung der Schwarmrichtung bei geeigneter Anordnung durch ein Flimmern zu erkennen gibt, welches im magnetischen Felde verschwindet.

Diese Erscheinungen ließen sich gewiß leicht mikroskopisch beobachten und messend verfolgen, ein indirekt darauf beruhendes Phänomen ist übrigens schon seit einiger Zeit bekannt, nämlich die Erscheinungen der magnetischen Doppelbrechung und des magnetischen Dichroismus[1]), welche an kolloidalen Eisenhydroxydlösungen (Majorana, Cotton und Mouton) sowie an in Flüssigkeiten suspendierten Kristallpulvern (Meslin, Chaudier) auftreten; kürzlich haben Zeeman und Hoogenboom dieselben Phänomene an Salmiaknebeln bei Erregung eines elektrischen Feldes nachgewiesen[2]). Daß in diesen Fällen meist eine dem Quadrat der elektrischen bzw. magnetischen Kraft proportionale Wirkung gefunden wurde, zeigt, daß der Zustand von vollständiger Parallelrichtung der Kriställchen sehr weit entfernt war. Natürlich hängt ja die ganze moderne, namentlich von Langevin begründete Theorie des Dia- und Paramagnetismus, sowie der von Cotton und Mouton an homogenen Flüssigkeiten beobachteten Erscheinungen hiermit zusammen, da ja auch in derselben das Boltzmannsche $e^{-h\chi}$-Gesetz die Hauptrolle spielt, nur handelt es sich da um eigentliche Moleküle und Atome, welche nicht mehr direkt erkennbar sind.

§ 16. Nun möchte ich noch kurz zwei Anwendungen des Schwankungsprinzips erwähnen, welche sich von den bisher besprochenen dadurch unterscheiden, daß sie Deformationen fester Körper betreffen. Sie sind bisher nicht experimentell untersucht worden, und ich möchte sie der Aufmerksamkeit der Fachgenossen anempfehlen. Es handelt sich erstens um das schon früher erwähnte Beispiel eines Spiegels von minimalen Abmessungen, der an einem Torsionsfaden hängt, zweitens um die Horizontalverschiebungen des unteren Endes eines vertikal hängenden, sehr dünnen Quarzfadens.

In beiden Fällen ist die bei Verschiebung aus der Gleichgewichtslage geleistete Arbeit eine quadratische Funktion, also gilt die Formel des § 8. Der mittlere Ablenkungswinkel des gespiegelten Strahles aus der Nullage wird somit betragen:

$$\sqrt{\overline{\varphi^2}} = 2\sqrt{\frac{H\Theta}{N}\frac{2l}{Ta^4\pi}}, \qquad (12)$$

was zum Beispiel bei Anwendung eines Quarzfadens von 10^{-5} cm Dicke und 1 cm Länge ca. einen halben Grad ausmachen würde.

1) Cotton und Mouton, C. R. 142, 141, 317, 1906; G. Meslin, C. R. 136, 888, 930, 1059, 1305, 1438, 1641, 1903; 137, 182, 1903; J. Chaudier, C. R. 137, 248, 1903.

2) P. Zeeman u. C. M. Hoogenboom, Versl. Ak. Wet. Amsterd. 20, 570, 921, 1911/12; Beibl. 36, 741, 1912. (Anm. bei der Korrektur.) Dies scheint nicht auf Parallelrichtung zu beruhen, da Salmiakkristalle regulär sind.

§ 17. Die strenge Berechnung des zweiten Falles ist etwas komplizierter, da der Quarzfaden hier als kontinuierlich deformierbarer Körper auftritt und außer der Schwerkrafts- auch die Biegungsarbeit in Betracht kommt. Man könnte die von ihm beschriebene Kurve durch eine Fouriersche Reihe beschreiben und den mittleren Quadratwert der Verschiebung nach Formel (4) durch Integration nach den Koeffizienten berechnen, aber die Größenordnung erhält man auch so richtig, wenn man den Faden als steifen Stab auffaßt und nur die Schwerkraft berücksichtigt. Es gibt dies für die mittlere, positive oder negative Horizontalverschiebung des Fadenendes aus der Nullage:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \sqrt{\frac{H\Theta}{N}\frac{2}{a^2\pi\varrho g}}, \tag{13}$$

also für einen Quarzfaden von der vorher angenommenen Art = 0,006 mm.

Die Untersuchung dieser Mikrophänomene ist natürlich mit vielen Schwierigkeiten verbunden (radiometrische Erscheinungen, Lichtdruck, Erschütterungen), aber sie dürfte wohl ausführbar sein. Von Interesse wird dabei auch die Abhängigkeit jener Schwankungen vom Drucke des umgebenden Gases sein. Auf die Größe der Schwankungen ist derselbe natürlich ohne jeden Einfluß, wohl aber wird der zeitliche Verlauf, die Änderungsgeschwindigkeit derselben, vom Gasdrucke abhängen. Der Torsionsspiegel (und ebenso auch der Quarzfaden) wird eine Art Brownscher Bewegung um die Gleichgewichtslage herum ausführen, deren Amplituden innerhalb des Bereichs der mittleren Ablenkung nach den früher erwähnten Formeln für gewöhnliche Brownsche Rotationsbewegung geschätzt werden können. In stark verdünnten Gasen, wo die Reibungswiderstände proportional der Gasdichte sind, wird die Geschwindigkeit der Schwankungen mit Verdünnung zunehmen und kann vielleicht als Maß der Verdünnung dienen. An diese letzten zwei Beispiele ließen sich auch interessante theoretische Spekulationen anknüpfen über die durch Endlichkeit der Wirkungsquanten hervorgebrachten Modifikationen, doch scheint sich derzeit keine Aussicht darzubieten, um denselben eine experimentell direkt greifbare Gestalt zu verleihen.

§ 18. Insoweit haben wir uns ausschließlich mit Schwankungen der Koordinaten eines Systems beschäftigt. In ähnlicher Weise könnte man auch an der Hand der Gleichung (3) die Schwankungen der Energie oder der Geschwindigkeiten der einzelnen Koordinaten untersuchen. Die mittleren Energieschwankungen sind eigentlich unter Umständen ganz beträchtlich, sie entsprechen z. B. für 1 cm³ Wasser einer Verschiebung des Schwerpunktes in der Vertikalrichtung von der Größenordnung eines Millimeters, doch ist ein experimenteller Nachweis derselben angesichts der Ungenauigkeit kalorimetrischer Messungen ganz aussichtslos.

§ 19. Besser steht es mit den Geschwindigkeitsschwankungen. Da die kinetische Energie eine quadratische Funktion der Impulse ist, und da diese im Ausdruck für die Zustandswahrscheinlichkeit mit den Koordinaten gleichberechtigt auftreten, sieht man ohne weiteres, analog wie in (§ 8), daß für die Geschwindigkeit jeder Koordinatenbewegung das Fehlergesetz gilt, und daß ihre mittlere kinetische Energie gleich ist:

$$\frac{1}{2}M\overline{\xi^2} = \frac{1}{2}\frac{H\Theta}{N}.$$

Das ist einfach das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Molekulargeschwindigkeiten und Äquipartitionsgesetz der Energie.

Durch direkte Beobachtung läßt sich die Geschwindigkeit natürlich nicht messen, obwohl ihre Größe z. B. bei mikroskopisch kleinen Teilchen sonst ganz geeignet wäre, denn sie ändert unaufhörlich ihre Richtung, und man sieht nur die geometrische Resultante der zahlreichen, außerordentlich kurzen mittleren Weglängen: als „Brownsche Bewegung". Wohl aber kann in indirekter Weise die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle eines sehr verdünnten leuchtenden Gases kontrolliert werden, da sie zufolge des Dopplerschen Prinzips ein genaues Widerbild finden muß in der Intensitätsverteilung im Bereiche einer jeden Spektrallinie.

Bekanntlich hat schon Michelson Messungen der Breite von Spektrallinien ausgeführt, welche mit den theoretisch zu erwartenden Werten in gewissen Fällen recht gut übereinstimmten, aber als eine ganz frappante Bestätigung des Maxwellschen Geschwindigkeitsgesetzes muß man wohl eine hochinteressante, kürzlich erschienene Arbeit von Buisson und Fabry[1]) anerkennen. Es wird daselbst durch Messungen an den Spektren von Helium, Neon, Krypton gezeigt, daß die Breite der Spektrallinien, dividiert durch deren Wellenlänge, tatsächlich proportional ist der Molekulargeschwindigkeit, nämlich proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur, dividiert durch das Molekulargewicht des Gases, und ebenso stimmen auch die absoluten Werte vollständig mit der Theorie. Die bei der Temperatur flüssiger Luft erregten Kryptonlinien besitzen unter allen bisher

---

1) H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. d. Phys. **2**, 442, 1912; auch die interessanten Arbeiten von Richardson über Elektronenausstrahlung durch erhitzte Körper bilden einen experimentellen Nachweis für das Maxwellsche Verteilungsgesetz, jedoch mehr indirekter Natur.

daraufhin untersuchten Spektrallinien die größte Interferenzfähigkeit.

III.

§ 20. Im muß Sie, meine Herren, um Entschuldigung bitten, daß ich Sie durch eine solche Menge verschiedenartiger experimenteller Detailfragen ermüdet habe; es geschah dies absichtlich, denn es handelte sich mir darum: zu zeigen, daß diese „automatischen Abweichungen vom Zustande idealen thermodynamischen Gleichgewichts" keine Ausgeburt der Phantasie spekulativer Theoretiker sind, sondern daß wir physikalisch reelle Phänomene vor uns haben, welche für die mikroskopische Physik grundlegende Bedeutung haben, aber auch in vielen Fällen auf das Gebiet gewöhnlicher, makroskopischer Erscheinungen hinüberspielen.

Nun kommen wir aber zur prinzipiellen Frage zurück:

Wie verhält es sich also mit dem zweiten Hauptsatz? In der üblichen Fassung von Clausius oder Thomson ist er ja sicher nicht richtig, denn wir sehen ja, daß kleine Körper zufolge ihres Wärmeinhalts sich von selber in Bewegung setzen, daß sie gegen die Schwerkraft, die magnetische Kraft Arbeit leisten, daß automatisch Dichte- und Konzentrationsunterschiede auftreten usw., und die Größe dieser Schwankungen ist ja, sowie die Größe der Molekulargeschwindigkeiten, vollständig unbegrenzt. Kann man also prinzipiell mit verbesserten Hilfsmitteln ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren?

Auf den ersten Blick scheint dies ohne weiteres möglich zu sein, und es scheinen gar manche Forscher (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Richarz)[1]) der Ansicht zu sein, daß hier ein vollständiger Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz vorliegt. Wir brauchen ja gar keinen Maxwellschen Dämon, denn wir können anstatt seiner eine automatische Vorrichtung anwenden, da merkliche Druckschwankungen und Bewegungserscheinungen schon im Bereich bequem mikroskopisch (sogar mit dem freien Auge) sichtbarer Raumteile auftreten; wir können z. B. in der Scheidewand eines Gefäßes ein Loch von mikroskopisch kleinen Dimensionen herstellen und es mit einem kleinen, einseitig wirkenden Ventil versehen, oder mit einem Kranz von feinen elastischen Härchen (Wimpern), welche den Teilchen einer Emulsion nur den Hindurchgang nach einer Seite gestatten würden. Eine solche Vorrichtung würde automatisch eine dauernde Druckdifferenz herstellen und wäre so eine Quelle nutzbarer Energie auf Kosten der Wärme der Umgebung. Theoretisch noch einfacher und übersichtlicher ist das Beispiel des Torsionsfadens. Bringen wir anstatt des Spiegels unten ein Zahnrad mit einer Sperrklinke (mit Zwangsführung) an, welche nur einseitige Drehung zuläßt. Infolge der fortwährenden Schwankungen wird das Zahnrad eine Drehung, der Faden eine Torsion erfahren, welche dauernd zu nutzbarer Arbeit am Aufhängepunkt verwendet werden könnte. Es wäre diese Vorrichtung analog einer Spielbank, welche die Gesetze des Zufalls systematisch korrigiert. Die Schwierigkeit der technischen Ausführung bildet da keinen Einwand, wenn die Sache nur prinzipiell möglich ist.

§ 21. Trotz alledem glaube ich nicht, daß wir auf diese Weise ein dauernd arbeitsleistendes Perpetuum mobile erhalten; denn gerade in der Herstellung des einseitigen Ventils, der Sperrklinke, liegt eine prinzipielle Unmöglichkeit, sofern die Betrachtungen der statistischen Mechanik zu Recht bestehen. Diese Vorrichtungen wirken unter gewöhnlichen Umständen eben nur dadurch, daß sie in der Gleichgewichtslage verharren müssen, welche einem Minimum potentieller Energie entspricht. Sobald es sich aber um molekulare Schwankungen handelt, sind neben der Minimallage sämtliche anderen Lagen möglich, und zwar sind sie nach Maßgabe der Größe der Gesamtarbeit verteilt[1]). Das Ventil hat seine eigene Schwankungstendenz; entweder ist seine Federkraft so groß, daß es überhaupt fast nicht aufgeht, oder sie ist so klein, daß es fortwährend umherschwankt und darum unwirksam bleibt. Ein Perpetuum mobile wäre also nur dann möglich, falls man ein Ventil von ganz anderer Art, ohne molekulare Schwankungstendenz, konstruieren könnte, und dazu sehen wir heute keine Möglichkeit.

§ 22. Ähnliche Überlegungen gelten, wenn man ein indirekt wirkendes Perpetuum mobile konstruieren wollte (Lippmann, Svedberg), z. B. in der Art, daß automatisch, ohne äußere Arbeit, Temperaturdifferenzen innerhalb eines anfangs gleichtemperierten Systems hervorgebracht würden. Denken wir uns z. B. einen

1) G. Lippmann, Rapp. du Congr. Int. d. Phys. Paris 1900, 1, S. 546; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 451, 1907; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 383, 1906; F. Richarz, Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg 1907, S. 188.

1) Am einfachsten illustriert dies eine graphische Darstellung, indem man die Winkelverschiebung des Zahnrades als x, die Verschiebung der Sperrklinke als y, die geleistete Gesamtarbeit als z aufträgt. Im Falle einer Sperrklinke mit Zwangsführung (durch eine wellenförmige Nut leicht herstellbar) erhält man eine wellen- oder zickzackförmige, vom Nullpunkt aus beiderseits aufsteigende Kurve, im Falle einer gewöhnlichen, einseitig begrenzenden Sperrklinke eine Fläche. Die Dichte der Zustandspunkte auf der Kurve bzw. Fläche ist dann nur eine Funktion von z (nach Formel 4).

elektrisch geladenen Luftkondensator. Infolge der fortwährenden Schwankungen der Luftdichte und der damit zusammenhängenden Dielektrizitätskonstante ist die Kapazität fortwährenden Variationen unterworfen, also könnte man denken, daß Wechselströme influenziert werden, welche den zur Erde gehenden Verbindungsdraht erwärmen müßten, und zwar indirekt auf Kosten der Wärmebewegung der gasförmigen Isolierdichte. In Wirklichkeit aber entstehen ohnehin auf jeden Fall in einem molekularen elektrischen Leiter automatische Potentialschwankungen[1]), in Gemäßheit mit Formel (4). [Siehe auch § 13.] Man könnte ebensogut umgekehrt schließen, daß diese Potentialschwankungen eine wechselnde Elektrostriktion und mechanische Bewegung des Zwischenmediums und hierdurch eine Erwärmung des letzteren auf Kosten der Wärme des metallischen Leiters hervorbringen müßten. Ebenso verfehlt wäre es ja, wenn man gewisse Teile einer Flüssigkeit durch Reibung erwärmen wollte, indem man die Brownsche Molekularbewegung suspendierter Teilchen mittels Verbindungsfäden auf dieselben übertragen würde.

Es scheint also trotz jener Schwankungen unseren heutigen Kenntnissen zufolge nicht möglich zu sein, durch irgendwelche derartige Vorrichtungen eine fortdauernde Wärmeansammlung in einem im Gleichgewicht befindlichen Medium hervorzurufen, und es scheint derzeit die Konstruktion eines dauernd Arbeit liefernden Perpetuum mobile nicht durch rein technische Schwierigkeiten, sondern durch prinzipielle Umstände ausgeschlossen zu sein.

§ 23. Diese kurzen Ausführungen sollen natürlich nur dazu dienen, diese Behauptung physikalisch plausibel zu machen, als eigentlichen Beweis kann man nur die Darlegungen der statistischen Mechanik ansehen. Dieselben weisen ja heute allerdings noch manche Lücken auf[2]), wie dies z. B. von Ehrenfest in dem zusammenfassenden Artikel in der Enzyklopädie d. math. Wiss. sehr treffend hervorgehoben wird, aber ihre Beweiskraft gewinnt wohl in den Augen der Physiker eine wesentliche Stütze in den heute besprochenen Erscheinungen.

Fassen wir das Gesagte noch kurz zusammen. Die molekularen Schwankungsphänomene geben uns heute keinen Grund, den zweiten Hauptsatz, wie so viele andere Dogmen der Physik, vollständig umzustoßen. Sie nötigen uns nur zu einer abweichenden Formulierung, wenn wir für die Sätze der Thermodynamik universelle Geltung beanspruchen. Es genügt vielleicht eine scheinbar ganz geringfügige Ergänzung des Wortlautes, indem man sagt: „Es kann keine automatische Vorrichtung geben, welche fortgesetzt nutzbare Arbeit auf Kosten der Wärme tiefster Temperatur erzeugen würde“. Es genügt sogar die kurze Fassung: „Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art“, nur verlegt man die Schwierigkeit dann in die Erklärung des letzteren Begriffs.

Denn es kann Arbeit auf Kosten der Wärme niederer Temperatur erhalten werden, und es kann Wärme von selbst von niederer Temperatur zu höherer übergehen, und die scheinbar irreversibeln Prozesse sind tatsächlich reversibel[1]). Man braucht dazu gar keine eigene Vorrichtung, man muß nur einfach warten, bis es infolge der Gesetze des Zufalls von selbst geschieht, das heißt bis eine entsprechend große Abweichung vom Normalzustand stattfindet. Ein jeder, auch noch so „unwahrscheinliche“ Zustand wird sich im Laufe der Zeit ereignen, und ein jeder Arbeitsbetrag A wird auf Kosten der umgebenden Wärme geliefert werden. Nur wächst die dazu durchschnittlich erforderliche Zeit T so außerordentlich, sobald man den Bereich der mittleren Schwankung erheblich überschreitet, daß das Verhältnis

$$\lim_{\infty} \frac{A}{T} = 0 \qquad (14)$$

wird.

Ebenso kann man bei einem ehrlichen Glücksspiel mit absoluter Sicherheit jeden gewünschten Betrag gewinnen, falls man die Dauer des Spieles beliebig ausdehnen darf, also wenn man genügend Zeit und Kapital zur Verfügung hat, um nicht zum vorzeitigen Abbruch desselben gezwungen zu sein; aber trotzdem kann ein solches nicht eine dauernde Erwerbsquelle bilden, da die zum Gewinn eines Betrags voraussichtlich erforderliche Zeit im quadratischen Verhältnis mit der Größe des letzteren wächst[2]).

1) Übrigens strahlen solche elektrische Systeme natürlich außerdem eine gewisse Energiemenge nach außen aus, und es hat schon Einstein darauf aufmerksam gemacht, daß die Rayleighsche Strahlungsformel mit der Brownschen Bewegung der elektrischen Ladungen zusammenhängt.

2) Heutzutage wäre es wohl wünschenswert, dieselben durch eine „statistische Elektrodynamik“ zu ersetzen. Das Hauptproblem ist offenbar die konsequente Einreihung der Quantentheorie und der von Nernst behandelten Erscheinungen in das bisherige theoretische System.

1) Beispielsweise entsteht bei der Brownschen Bewegung fortwährend Wärme durch Reibung und umgekehrt reibende Bewegung durch Wärme.

2) Der Wahrscheinlichkeitsrechnung zufolge ist die Wahrscheinlichkeit, daß unter N Würfen um m mehr günstige als ungünstige stattfinden (oder umgekehrt) gegeben durch $W(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)! \left(\frac{N+m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$, was für große Zahlen übergeht in $W(m) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}}\, e^{-\frac{m^2}{2N}}$. Das mittlere Quadrat des günstigen oder ungünstigen Überschusses ist: $\overline{m^2} = N$.